

## PATENT PUBLICATION OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-241112

(43)Date of publication of application : 28.08.2002

(51)Int.Cl. C01B 21/06

**C01B 21/072**

**C30B 11/06**

**C30B 19/02**

C30B 29/38

(21)Application number : 2001-195510 (71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 27.06.2001 (72)Inventor : TABATA HIDEO  
KUBO TOMOYA  
MAKINO KENYA

(30)Priority

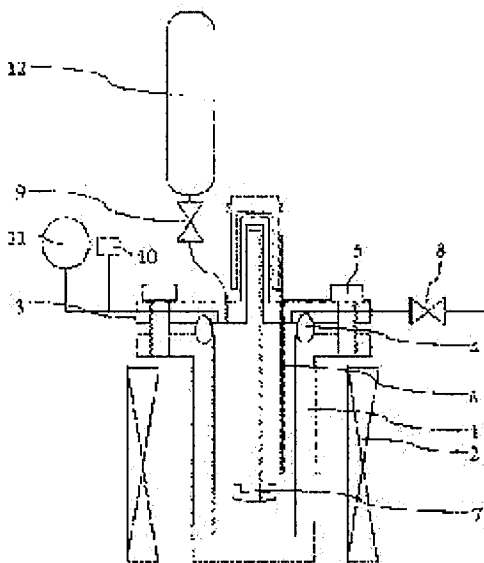
Priority number : 2000376412      Priority date : 11.12.2000      Priority country : JP

## (54) METHOD FOR MANUFACTURING GROUP XIII NITRIDE CRYSTAL

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To easily manufacture a group XIII nitride crystal such as gallium nitride having excellent crystallinity under a low dangerous condition particularly by a solution synthesis.

**SOLUTION:** In this method for manufacturing the group XIII nitride crystal, the group XIII nitride crystal having excellent crystallinity is obtained by heating a metal and/or a compound containing a group XIII element and an alkali metal amide of not less the five fold mol thereof under an ammonia atmosphere to bring the molten alkali metal amide into contact with the metal and/or the compound containing the group XIII element.



## [Claim(s)]

[Claim 1] It is a manufacturing method of 13 fellows nitride crystal which heat-treats metal and/or a compound containing at least one kind of 13 group elements, and alkali metal amide under ammonia atmosphere, A manufacturing method of 13 fellows nitride crystal contacting metal and/or a compound which alkali metal amide is more than a 5 time mol of metal and/or a compound containing 13 group elements, and contain 13 group elements in fused alkali metal amide.

[Claim 2] It is a manufacturing method of 13 fellows nitride crystal which heat-treats metal and/or a compound containing at least one kind of 13 group elements, and alkali metal

amide under ammonia atmosphere, A manufacturing method of 13 fellows nitride crystal which alkali metal amide is more than a 5 time mol of metal and/or a compound containing 13 group elements, and is characterized by dissolving metal and/or a compound containing 13 group elements in fused alkali metal amide.

[Claim 3]A manufacturing method of 13 fellows nitride crystal given in claims 1 and 2, wherein a compound containing said 13 group elements is amide or an imide compound of 13 group elements.

[Claim 4]A manufacturing method of 13 fellows nitride crystal given in claims 1 and 2, wherein said alkali metal amide is lithium amide, sodium amide, potassium amide, or these mixtures.

[Claim 5]A manufacturing method of 13 fellows nitride crystal characterized by a pressure of ammonia being 50 - 0.1MPa in a manufacturing method of 13 fellows nitride crystal given in claims 1 and 2.

[Claim 6]In a manufacturing method of 13 fellows nitride crystal of a statement, an impurity is added in a raw material at claims 1 and 2, A manufacturing method of 13 fellows nitride crystal containing an impurity element, wherein an impurity comprises a substance which contains at least a kind of element chosen from a group which consists of two fellows from 14 to 17 fellows' element. [ 12 fellows and ]

[Claim 7]A manufacturing method of 13 fellows nitride crystal arranging a seed crystal or a substrate into alkali-metal-amide melt, and growing up 13 fellows nitride crystal on a seed crystal or a substrate in a manufacturing method of 13 fellows nitride crystal given in claims 1 and 2.

[Claim 8]A manufacturing method of 13 fellows nitride crystal establishing a temperature gradient into alkali-metal-amide melt, and arranging said seed crystal or a substrate on a low temperature part in a melting solution which established a temperature gradient in a manufacturing method of the 13 fellows nitride crystal according to claim 7.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the manufacturing method of 13 fellows nitride crystal.

[0002]

[Description of the Prior Art]Now, the manufacturing method of 13 fellows nitride crystal has  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , a solid-phase-synthesis method by the reaction of ammonia gas, and vapor phase growth in use, such as MOCVD and HVPE, if GaN is made into an example. However, it cannot be said that GaN compounded by these methods is provided with character sufficient practically not necessarily. For example, there is a problem that crystallinity is bad with low purity and that there are many defects.

[0003]Generally, there is the feature of being easy to obtain a quality crystal compared with a solid-phase-synthesis method or vapor phase growth in a solution synthetic method. The solution synthetic method of GaN is reported by S.Porowski (literature 1), R.Dwilinski and others (literature 2).

[0004]By the method of the literature 1, a 6-10-mm GaN single crystal is obtained.

[0005]In the literature 2, crystallinity is reported to have obtained the good high-intensity GaN powder crystal.

[0006]Literature 1: Journal of Cryst Growth 178(1997)174-188 "Thermodynamical properties of III-V nitrides and crystal growth of GaN at high  $\text{N}_2$  pressure" S.Porowski literature 2:Acta Physica Polonica A 88 (1995) 833-836 "GaN SYNTHESIS BY AMMONOTHERMAL METHOD" R.Dwilinski [0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, high voltage called 100 - 500MPa is required for the method of 2000MPa and the literature 2, and the method of the literature 1 is accompanied by danger. Considering industrial production, very expensive equipment is needed for high pressure installation.

[0008]This invention was made in order to solve an aforementioned problem, and an object of this invention is to enable composition of 13 fellows nitride crystal, especially solution composition by a pressure with little danger.

[0009]

[Means for Solving the Problem]To achieve the above objects, composition of this invention of the following (1) - (8) can attain.

(1) It is a manufacturing method of 13 fellows nitride crystal which heat-treats metal and/or a compound containing at least one kind of 13 group elements, and alkali metal amide under ammonia atmosphere, A manufacturing method of 13 fellows nitride crystal contacting metal and/or a compound which alkali metal amide is more than a 5 time mol of metal and/or a compound containing 13 group elements, and contain 13 group elements in fused alkali metal amide.

(2) It is a manufacturing method of 13 fellows nitride crystal which heat-treats metal and/or a compound containing at least one kind of 13 group elements, and alkali metal amide under ammonia atmosphere, A manufacturing method of 13 fellows nitride crystal which alkali metal amide is more than a 5 time mol of metal and/or a compound containing 13 group elements, and is characterized by dissolving metal and/or a compound containing 13 group elements in fused alkali metal amide.

(3) A manufacturing method of 13 fellows nitride crystal given in (1), wherein a compound containing said 13 group elements is amide or an imide compound of 13 group elements, and (2).

(4) A manufacturing method of 13 fellows nitride crystal given in (1), wherein said alkali metal amide is lithium amide, sodium amide, potassium amide, or these mixtures, and (2). A manufacturing method of 13 fellows nitride crystal, wherein a pressure of ammonia appears in (5), (1), and (2) 50 to 0.1 MPa in a manufacturing method of 13 fellows nitride crystal of a statement.

In a manufacturing method of 13 fellows nitride crystal given in (6), (1), and (2), A manufacturing method of 13 fellows nitride crystal containing an impurity element, wherein it adds an impurity in a raw material and an impurity comprises a substance which contains at least a kind of element chosen from a group which consists of 12 fellows and 14 fellows from 17 fellows' element from two fellows.

A manufacturing method of 13 fellows nitride crystal arranging a seed crystal or a substrate into alkali-metal-amide melt, and growing up 13 fellows nitride crystal on a seed crystal or a substrate in a manufacturing method of 13 fellows nitride crystal given in (7), (1), and (2).

A manufacturing method of 13 fellows nitride crystal establishing a temperature gradient into alkali-metal-amide melt, and arranging said seed crystal or a substrate on a low temperature part in a melting solution which established a temperature gradient in a manufacturing method of 13 fellows nitride crystal given in (8) and (7).

[0010]That is, in order that 13 fellows nitride crystal of this invention may solve an aforementioned problem, In a manufacturing method of a raw material containing at least one kind of 13 group elements, and 13 fellows nitride crystal which heat-treats alkali metal amide under ammonia atmosphere, Size of alkali metal amide is more superfluous than 13 group materials, and a raw material containing 13 group elements is contacted or dissolved in fused alkali metal amide. While alkali metal amide promotes generation of 13 fellows nitride crystal in this invention, a role which dissolves 13 group materials is borne. Although a method shown in the above-mentioned literature 2 is a method of manufacturing 13 fellows nitride crystal by a system which consists of a raw material, alkali metal amide, and ammonia containing 13 group elements, this method makes ammonia of high temperature high pressure a reaction field, and dissolves 13 group materials and alkali metal amide in ammonia. On the other hand, it is a method, wherein this invention contacts or dissolves a raw material which makes a reaction field fused alkali metal amide, and contains 13 group elements in this. Alkali metal amide is added to an overlarge from the purpose of enlarging a touch area of 13 group materials and alkali-metal-amide melt, and the purpose of dissolving 13 group materials. If ammonia atmosphere is used in this invention in order to prevent decomposition of alkali metal amide, and it is the conditions which alkali metal amide does not decompose, it is not necessary to carry out pressure up to supercritical like a method of the literature 2, and

this invention is possible also under ordinary pressure.

[0011]Although this invention is made into one thing of the purpose for which 13 fellows nitride crystal is manufactured from a solution, solid phase reaction which contacts a raw material which only contains 13 group elements to metallic amide melt can also manufacture 13 fellows nitride crystal.

[0012]

[Embodiment of the Invention]Next, the embodiment of this invention is described.

[0013]As 13 group elements, although B, aluminum, Ga, In, etc. are mentioned, the compound containing 13 group metals and 13 group elements is used for 13 group materials in this invention. As a compound containing 13 group elements, it is 13 fellows amide and 13 fellows imide, and aluminum amide, aluminumimide, gallium amide, galliumimide, indium amide, and indiumimide are used preferably. When aiming at composition of refining of 13 fellows nitride crystal, a thin film, and a bulk single crystal, it is possible to use 13 fellows nitride as a raw material, and AlN, GaN, InN(s), and these mix crystals are used preferably.

[0014]Although an impurity may be added to said 13 group-metal amide or imide and the substance containing at least a kind of element chosen from the group which consists of two fellows from 14 to 17 fellows' element as an impurity is used, [ 12 fellows and ] The substance which contains the element of alkaline-earth metals, rare earth, 12 fellows, and 14 fellows preferably is used, As an alkali earth metal element, more preferably Be, Mg, Ca, Sr, Compounds, such as Ba, the metal which contains elements, such as Si, germanium, and Sn, as Zn, Cd, and 14 group elements as a rare earth element as Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, and 12 group elements and amide, imide, and a nitride, are used.

[0015]As an example of alkali metal amide, lithium amide, sodium amide, potassium amide, and these mixtures are mentioned. An addition is a five to 10000 time mol of 13 group materials, and is a ten to 10000 time mol preferably.

[0016]Generally adding a seed crystal and growing up a crystal by using a seed crystal as a core as a technique into which a bulk single crystal is grown up, is performed. When growing up a thin film crystal, it is common to use a substrate as a foundation of a thin film. A seed crystal or a substrate can be used also in this invention. As a seed crystal or a substrate, it is stable under a reaction condition, and it is preferred to consist of a material similar to 13 fellows nitride which a crystal structure, a grating constant, and a coefficient of thermal expansion make the purpose, and it is more preferred that it is the same construction material as 13 fellows nitride made into the purpose. AlN, GaN, etc. are mentioned as an example. That into which 13 fellows nitride crystal was grown up can also be used on different-species boards, such as sapphire and SiC. The size of a seed crystal or a substrate can be chosen according to the size of 13 fellows nitride crystal made into the size of a reaction vessel, and the purpose.

[0017]the range which the reaction temperature needs to be more than the melting point of alkali metal amide in this invention, and are 210 \*\* - 1000 \*\* -- they are 210 \*\* - 600 \*\* preferably.

[0018]About pressure conditions, it is 11.28 - 0.1MPa more preferably 20 to 0.1 MPa still more preferably 50 to 0.1 MPa.

[0019]As reaction time, 5 hours or more are preferred and is 24 hours or more more preferably.

[0020]This invention carries out 1 embodiment and the manufacturing process of 13 fellows nitride crystal is shown below using the device shown in drawing 1.

[0021](The 1st process) A seed crystal is put in and sealed 13 group materials, alkali metal amide, and if needed under a nitrogen atmosphere to the pressure vessel 1. Under a reaction condition, the pressure vessel 1 has stable character here to heat resistance, resistance to pressure and 13 group materials, alkali metal amide, and ammonia.

[0022](The 2nd process) A pressure vessel is filled with the liquid ammonia separately held to the pressure vessel 12 next from the valve 9, or ammonia gas is introduced from the valve 8.

[0023](The 3rd process) After sealing a container after that, it heats to a predetermined

temperature with the heater 2. It agitates with the agitator 7 if needed.

[0024]The (4th process), next after carrying out predetermined time maintenance, it cools to a room temperature.

[0025]Contents are taken out, after exhausting the residual gas (ammonia as an example) after cooling and in a container and carrying out the nitrogen purge of the inside. Since 13 fellows nitride crystal which is an object in this invention is obtained in the state where it was divided into two-layer in the state where it sank in alkali metal amide, both separation is easy and can reuse alkali metal amide.

[0026]In the separated stage, since alkali metal amide has adhered to 13 fellows nitride crystal, it processes with chloride and alkali metal amide is dissolved, after that, a \*\* exception carries out an insoluble matter, it is rinsed, and 13 fellows nitride crystal is obtained by drying. With the device shown in drawing 1, in order that ammonia may liquefy by the piping section which is not heated, in order to obtain the target pressure, ammonia more superfluous than the quantity calculated from the content volume of the pressure vessel 1 is required.

[0027]

[Example][Example 1] 12.77 g and 23.82g of liquid ammonia were taken [  $\text{Ga}(\text{NH}_2)_3$  powder ] for 1.65 g and  $\text{LiNH}_2$  powder to the pressure vessel with a content volume of 283 ml, and the container was sealed. As a result of holding at 400 \*\* for 24 hours, the pressure rose to 16.4MPa.

[0028]The container was processed after cooling, contents were processed with chloride to the room temperature, the insoluble matter was filtered and rinsed further, and the off-white powder 0.81g (69% of yield) was obtained. The X diffraction of the obtained powder is shown in drawing 2.

[0029][Example 2] To the pressure vessel with a content volume of 283 ml, 16.2 g was taken for  $\text{Ga}(\text{NH}_2)_3$ , 23.83 g and 16.42g of liquid ammonia were taken for  $\text{LiNH}_2$ , and the container was sealed. As a result of holding at 400 \*\* for 24 hours, the pressure rose to 10.9MPa.

[0030]Contents were processed with chloride after cooling to the room temperature, the insoluble matter was filtered and rinsed further, and the off-white powder 0.84g (72% of yield) was obtained. The X diffraction of the obtained powder is shown in drawing 3.

[0031][Example 3] 1.65 g and  $\text{LiNH}_2$  were taken to 23.92 g, 23.82 g of liquid ammonia was taken to the pressure vessel with a content volume of 283 ml, and  $\text{Ga}(\text{NH}_2)_3$  which added 1100 ppm of  $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$  was sealed. As a result of holding at 400 \*\* for 24 hours, the pressure rose to 17.3MPa.

[0032]Contents were processed with chloride after cooling to the room temperature, the insoluble matter was filtered and rinsed, and the off-white powder 0.98g (85% of yield) was obtained. The X diffraction of the obtained powder is shown in drawing 4.

[0033][Example 4] A 2.5x1.5x0.2-mm GaN seed crystal was fixed to a 20-mm position with the wire from the bottom of the pressure vessel with a content volume of 283 ml. In the container, 0.83 g was taken for  $\text{Ga}(\text{NH}_2)_3$ , 72.62 g and 16.34g of liquid ammonia were taken for  $\text{LiNH}_2$ , and it sealed in it. As a result of holding at 400 \*\* for 24 hours, the pressure rose to 9.8MPa.

[0034]To the room temperature, the seed crystal was taken out after cooling and it washed with water. On the surface of the seed crystal, the crystal of the hexagon had grown to be island shape. The optical microscope image of the grown-up crystal is shown in drawing 5.

[0035][Example 5] Take 1.67 g for  $\text{Ga}(\text{NH}_2)_3$  which added  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  [ 1400 ppm ], 24.11 g and liquid ammonia are 23.93g Taken for  $\text{LiNH}_2$ , and it takes and seals to a pressure vessel with a content volume of 283 ml, and holds at 400 \*\* for 24 hours.

[0036]Contents are processed with chloride after cooling to a room temperature, and if an insoluble matter is filtered and rinsed further, the GaN crystal in which Mg was added can be obtained.

[0037][Example 6] 24.11 g and 23.93g of liquid ammonia are taken [ aluminum $(\text{NH}_2)_3$  powder ] for 1.05 g and  $\text{LiNH}_2$  powder to a pressure vessel with a content volume of 283 ml, a container is sealed, and it holds at 400 \*\* for 32 hours.

[0038]A container is processed after cooling, contents are processed with chloride to a room temperature, and an AlN crystal can be obtained if an insoluble matter is filtered and rinsed further.

[0039]

[Effect of the Invention]According to the manufacturing method of 13 fellows nitride crystal of this invention, manufacture of the nitride crystal from a solution is attained on pressure conditions with little danger. Therefore, the thing which manufacture good crystalline 13 fellows nitride crystal safely and cheaply and to do can be performed.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a cross section of the manufacturing installation of 13 fellows nitride crystal in the example of this invention.

[Drawing 2]It is a powder X diffraction figure of the GaN crystal obtained in Example 1.

[Drawing 3]It is a powder X diffraction figure of the GaN crystal obtained in Example 2.

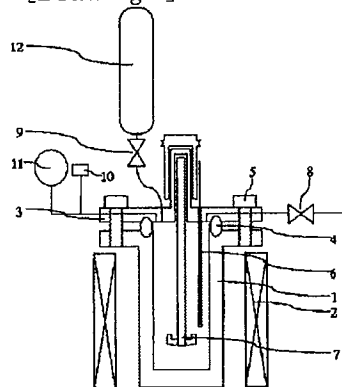
[Drawing 4]It is a powder X diffraction figure of the GaN crystal obtained in Example 3.

[Drawing 5]It is an optical microscope image of the GaN crystal grown-up on the seed crystal in Example 4.

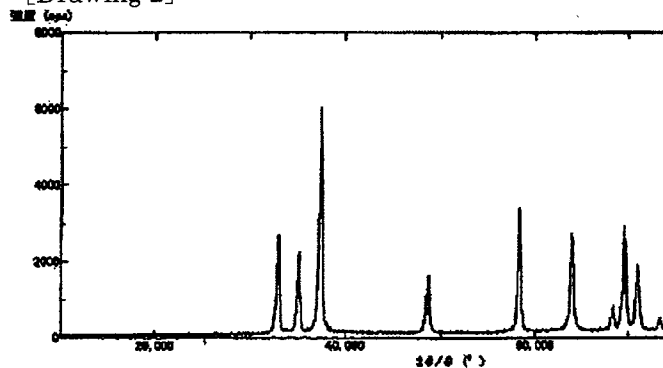
[Description of Notations]

- 1 ... Pressure vessel made from Hastelloy
- 2 ... Heating heater
- 3 ... Lid
- 4 ... Packing
- 5 ... Bottle with a bundle
- 6 ... Thermo couple
- 7 ... Agitator
- 8 ... Valve
- 9 ... Valve
- 10 ... Safety valve
- 11 ... Pressure gauge
- 12 ... Glass pressure vessel

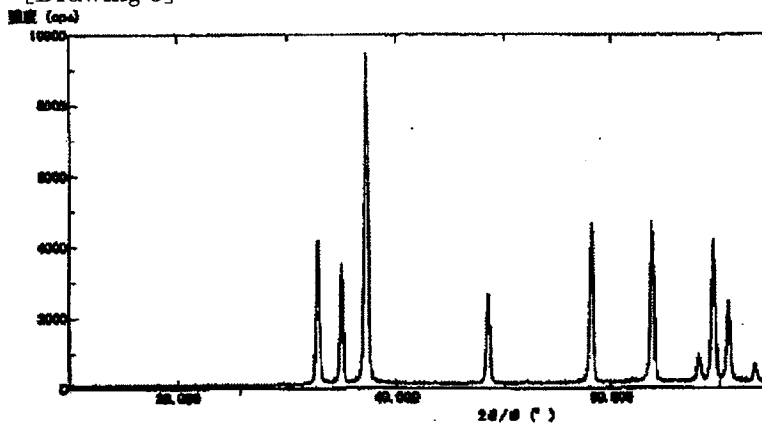
[Drawing 1]



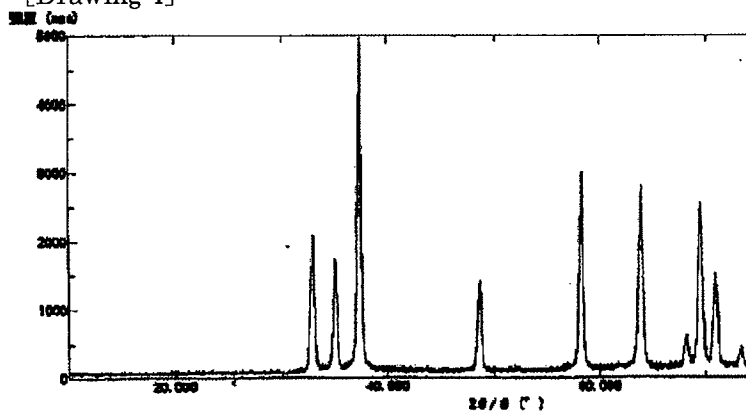
[Drawing 2]



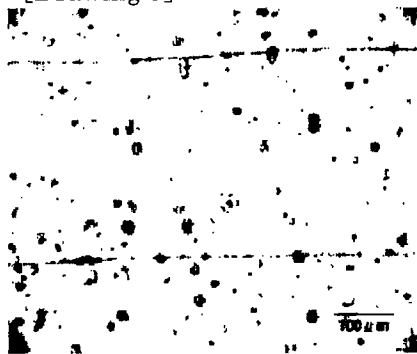
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



\* NOTICES \*

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-241112

(P2002-241112A)

(43) 公開日 平成14年8月28日 (2002.8.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 1 B 21/06		C 0 1 B 21/06	A 4 G 0 7 7
21/072		21/072	A
C 3 0 B 11/06		C 3 0 B 11/06	
19/02		19/02	
29/38		29/38	D
審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-195510(P2001-195510)

(22) 出願日 平成13年6月27日 (2001.6.27)

(31) 優先権主張番号 特願2000-376412(P2000-376412)

(32) 優先日 平成12年12月11日 (2000.12.11)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 田幡 英雄

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 久保 朋也

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 牧野 健哉

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

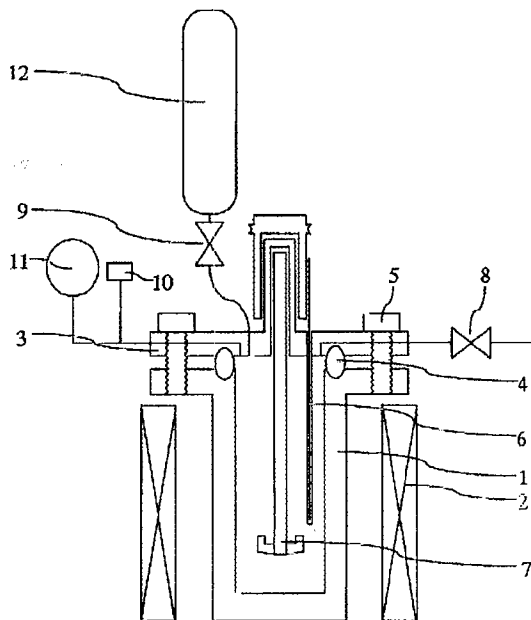
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 13族窒化物結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 結晶性が良好である窒化ガリウム等の13族窒化物結晶を危険性の少ない条件で容易に製造できることを目的とする。特に13族窒化物結晶の合成において、溶液合成を目的とする。

【解決手段】 13族窒化物結晶の製造方法であって、13族元素を含む金属及び／又は化合物とその5倍モル以上のアルカリ金属アミドとをアンモニア雰囲気下で加熱処理することにより溶融したアルカリ金属アミドに13族元素を含む金属及び／又は化合物を接触させることにより結晶性のいい13族窒化物結晶を提供する。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも1種類の13族元素を含む金属及び／又は化合物とアルカリ金属アミドとをアンモニア雰囲気下で加熱処理する13族窒化物結晶の製造方法であって、アルカリ金属アミドは13族元素を含む金属及び／又は化合物の5倍モル以上であり、熔融したアルカリ金属アミドに13族元素を含む金属及び／又は化合物を接触させることを特徴とする13族窒化物結晶の製造方法。

【請求項2】少なくとも1種類の13族元素を含む金属及び／又は化合物とアルカリ金属アミドとをアンモニア雰囲気下で加熱処理する13族窒化物結晶の製造方法であって、アルカリ金属アミドは13族元素を含む金属及び／又は化合物の5倍モル以上であり、熔融したアルカリ金属アミドに13族元素を含む金属及び／又は化合物を溶解させることを特徴とする13族窒化物結晶の製造方法。

【請求項3】前記13族元素を含む化合物は13族元素のアミド又はイミド化合物であることを特徴とする請求項1及び2に記載の13族窒化物結晶の製造方法。

【請求項4】前記アルカリ金属アミドはリチウムアミド、ナトリウムアミド、カリウムアミド又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項1及び2に記載の13族窒化物結晶の製造方法。

【請求項5】請求項1及び2に記載の13族窒化物結晶の製造方法において、アンモニアの圧力が50～0.1 MPaであることを特徴とする13族窒化物結晶の製造方法。

【請求項6】請求項1及び2に記載の13族窒化物結晶の製造方法において、原料に不純物を添加し、不純物は2族から12族及び14族から17族の元素よりなる群から選択される少なくとも一種の元素を含む物質から成ることを特徴とする不純物元素を含む13族窒化物結晶の製造方法。

【請求項7】請求項1及び2に記載の13族窒化物結晶の製造方法において、アルカリ金属アミド融液中に種結晶又は基板を配し、13族窒化物結晶を種結晶又は基板の上に成長させることを特徴とする13族窒化物結晶の製造方法。

【請求項8】請求項7に記載の13族窒化物結晶の製造方法において、アルカリ金属アミド融液中に温度勾配を設け、前記種結晶又は基板は、温度勾配を設けた熔融溶液中の低温部に配することを特徴とする13族窒化物結晶の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、13族窒化物結晶の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】現在、13族窒化物結晶の製造法は、G

aNを例とするとGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とアンモニアガスの反応による固相合成法とMOCVD、HVPE等の気相成長法が主流である。しかしながら、これらの方法で合成したGaNは実用上必ずしも十分な性質を備えているとは言えない。例えば、純度が低い、結晶性が悪い、欠陥が多いという問題がある。

【0003】一般に、溶液合成法には固相合成法や気相成長法に比べて高品質な結晶を得やすいという特徴がある。GaNの溶液合成法はS.Porowski（文献1）、R.Dw ilinski（文献2）らによって報告されている。

【0004】文献1の方法では6～10mmのGaN単結晶が得られている。

【0005】また、文献2では、結晶性が良く高輝度のGaN粉末結晶が得られたと報告されている。

【0006】文献1：Journal of Cryst Growth 178(1997)174-188"Thermodynamical properties of III-V nitrides and crystal growth of GaN at high N<sub>2</sub> pressure" S.Porowski

文献2：Acta Physica Polonica A 88(1995)833-836"GaN SYNTHESIS BY AMMONOTHERMAL METHOD" R.Dw ilinski

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、文献1の方法は2000MPa、文献2の方法は100～500MPaという高圧が必要であり危険を伴う。また、工業生産を考えると高圧装置のため非常に高価な設備が必要となる。

【0008】本発明は、上記課題を解決するためなされたもので、危険性の少ない圧力で13族窒化物結晶の合成、特に溶液合成を可能とすることを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、以下の(1)～(8)の本発明の構成によって達成することができる。

(1) 少なくとも1種類の13族元素を含む金属及び／又は化合物とアルカリ金属アミドとをアンモニア雰囲気下で加熱処理する13族窒化物結晶の製造方法であって、アルカリ金属アミドは13族元素を含む金属及び／又は化合物の5倍モル以上であり、熔融したアルカリ金属アミドに13族元素を含む金属及び／又は化合物を接触させることを特徴とする13族窒化物結晶の製造方法。

(2) 少なくとも1種類の13族元素を含む金属及び／又は化合物とアルカリ金属アミドとをアンモニア雰囲気下で加熱処理する13族窒化物結晶の製造方法であって、アルカリ金属アミドは13族元素を含む金属及び／又は化合物の5倍モル以上であり、熔融したアルカリ金属アミドに13族元素を含む金属及び／又は化合物を溶解させることを特徴とする13族窒化物結晶の製造方法。

(3) 前記13族元素を含む化合物は13族元素のアミ

ド又はイミド化合物であることを特徴とする(1)及び(2)に記載の13族窒化物結晶の製造方法。

(4) 前記アルカリ金属アミドはリチウムアミド、ナトリウムアミド、カリウムアミド又はこれらの混合物であることを特徴とする(1)及び(2)に記載の13族窒化物結晶の製造方法。

(5) (1)及び(2)に記載の13族窒化物結晶の製造方法において、アンモニアの圧力が50~0.1 MPaであることを特徴とする13族窒化物結晶の製造方法。

(6) (1)及び(2)に記載の13族窒化物結晶の製造方法において、原料に不純物を添加し、不純物は2族から12族及び14族から17族の元素よりなる群から選択される少なくとも一種の元素を含む物質から成ることを特徴とする不純物元素を含む13族窒化物結晶の製造方法。

(7) (1)及び(2)に記載の13族窒化物結晶の製造方法において、アルカリ金属アミド融液中に種結晶又は基板を配し、13族窒化物結晶を種結晶又は基板の上に成長させることを特徴とする13族窒化物結晶の製造方法。

(8) (7)に記載の13族窒化物結晶の製造方法において、アルカリ金属アミド融液中に温度勾配を設け、前記種結晶又は基板は、温度勾配を設けた熔融溶液中の低温部に配することを特徴とする13族窒化物結晶の製造方法。

【0010】つまり、本発明の13族窒化物結晶は、上記課題を解決するために、少なくとも1種類の13族元素を含む原料とアルカリ金属アミドをアンモニア雰囲気下で加熱処理する13族窒化物結晶の製造方法において、アルカリ金属アミドが13族原料よりも大過剰であり、熔融したアルカリ金属アミドに13族元素を含む原料を接触または溶解させるものである。本発明においてアルカリ金属アミドは13族窒化物結晶の生成を促進するとともに13族原料を溶解する役割を担う。上記文献2に示す方法は13族元素を含む原料、アルカリ金属アミド、アンモニアからなる系で13族窒化物結晶を製造する方法であるが、この方法は高温高压のアンモニアを反応場とし、アンモニアに13族原料とアルカリ金属アミドを溶解するものである。これに対し、本発明は熔融したアルカリ金属アミドを反応場とし、これに13族元素を含む原料を接触又は溶解することを特徴とする方法である。13族原料とアルカリ金属アミド融液の接触面積を大きくする目的と13族原料を溶解する目的とからアルカリ金属アミドは大過剰に加えられる。また、本発明においてアンモニア雰囲気にするのはアルカリ金属アミドの分解を防ぐためであり、アルカリ金属アミドが分解しない条件であれば、文献2の方法のように超臨界まで昇圧する必要はなく、本発明は常圧下でも可能である。

【0011】また、本発明は溶液から13族窒化物結晶

を製造することを目的の1つとしているが、単に13族元素を含む原料を金属アミド融液に接触させる固相反応でも13族窒化物結晶を製造することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施形態について説明する。

【0013】13族元素としては、B、Al、Ga、In等が挙げられるが、本発明における13族原料には13族金属及び13族元素を含む化合物が用いられる。13族元素を含む化合物としては、13族アミド、13族イミドであって、好ましくはアルミニウムアミド、アルミニウムイミド、ガリウムアミド、ガリウムイミド、インジウムアミド、インジウムイミドが用いられる。また、13族窒化物結晶の改質、薄膜及びバルク単結晶の合成を目的とする場合には、13族窒化物を原料として用いることが可能であり、AlN、GaN、InN及びこれらの混晶が好ましく用いられる。

【0014】また、前記13族金属アミド又はイミドに不純物を加えてもよく、不純物としては、2族から12族及び14族から17族の元素よりなる群から選択される少なくとも一種の元素を含む物質が用いられるが、好ましくはアルカリ土類金属、希土類、12族、14族の元素を含む物質が用いられ、より好ましくはアルカリ土類金属元素としてBe、Mg、Ca、Sr、Ba、希土類元素としてPr、Nd、Sm、Eu、Dy、Ho、Er、Tm、12族元素としてZn、Cd、14族元素としてSi、Ge、Sn等の元素を含む金属やアミド、イミド、窒化物等の化合物が用いられる。

【0015】アルカリ金属アミドの具体例としてはリチウムアミド、ナトリウムアミド、カリウムアミドおよびこれらの混合物が挙げられる。添加量は13族原料の5~10000倍モルであり、好ましくは10~10000倍モルである。

【0016】バルク単結晶を成長させる手法として、種結晶を加え、種結晶を核として結晶を成長させることが一般に行われている。また、薄膜結晶を成長させる場合は薄膜の土台として基板を使用するのが一般的である。本発明においても種結晶又は基板を使用することができる。種結晶又は基板としては反応条件下で安定であり、結晶構造、格子定数、熱膨張係数が目的とする13族窒化物に類似した材料からなることが好ましく、目的とする13族窒化物と同じ材質であることがより好ましい。具体例としてはAlN、GaN等が挙げられる。また、サファイアやSiCなど異種基板上に13族窒化物結晶を成長させたものも用いることができる。種結晶又は基板の大きさは反応容器の大きさ及び目的とする13族窒化物結晶の大きさに応じて選ぶことができる。

【0017】本発明において、反応温度はアルカリ金属アミドの融点以上である必要があり、210℃~1000℃の範囲、好ましくは210℃~600℃である。

【0018】圧力条件については、50～0.1MPa、さらに好ましくは20～0.1MPa、より好ましくは11.28～0.1MPaである。

【0019】反応時間としては、5時間以上が好ましく、より好ましくは24時間以上である。

【0020】本発明の一実施形態として、図1に示す装置を用いて、13族窒化物結晶の製造工程を以下に示す。

【0021】(第1の工程) 压力容器1に窒素雰囲気下で13族原料とアルカリ金属アミド及び必要に応じて種結晶を入れ密閉する。ここで压力容器1とは反応条件下において耐熱性、耐圧性及び13族原料、アルカリ金属アミド、アンモニアに対して安定である性質を有するものである。

【0022】(第2の工程) 次に別途压力容器12に保持した液体アンモニアをバルブ9より压力容器に注ぐか、又はバルブ8よりアンモニアガスを導入する。

【0023】(第3の工程) その後、容器を密閉した後、ヒーター2で所定の温度まで加熱する。また、必要に応じて攪拌機7で攪拌する。

【0024】(第4の工程) 次に、所定時間保持した後、室温まで冷却する。

【0025】冷却後、容器内の残留ガス(具体例としてアンモニア)を排気し、内部を窒素置換した後、内容物を取り出す。本発明における目的物である13族窒化物結晶はアルカリ金属アミドに沈んだ状態で2層に分かれた状態で得られるため両者の分離は容易であり、またアルカリ金属アミドを再利用することができる。

【0026】分離した段階では13族窒化物結晶にアルカリ金属アミドが付着しているため、塩酸で処理してアルカリ金属アミドを溶解し、その後、不溶物を濾別し、水洗し、乾燥することにより13族窒化物結晶を得る。尚、図1に示した装置では加熱されない配管部分でアンモニアが液化するため、目的とする圧力を得るためには压力容器1の内容積から計算される量よりも過剰のアンモニアが必要である。

【0027】

【実施例】[実施例1] 内容積283mlの压力容器に $\text{Ga}(\text{NH}_2)_3$ 粉末を1.65g、 $\text{LiNH}_2$ 粉末を12.77g、および液体アンモニアを23.82gとり、容器を密閉した。400℃で24時間保持した結果、圧力は16.4MPaまで上昇した。

【0028】容器を室温まで冷却後、内容物を塩酸で処理し、さらに不溶物を濾過し、水洗して灰白色粉末0.81g(収率69%)を得た。得られた粉末のX線回折を図2に示す。

【0029】[実施例2] 内容積283mlの压力容器に $\text{Ga}(\text{NH}_2)_3$ を16.2g、 $\text{LiNH}_2$ を23.83g、および液体アンモニアを16.42gとり、容器を密閉した。400℃で24時間保持した結果、圧力は10.9MPaまで上昇した。

【0030】室温まで冷却後、内容物を塩酸で処理し、さらに不溶物を濾過し、水洗して灰白色粉末0.84g(収率72%)を得た。得られた粉末のX線回折を図3に示す。

【0031】[実施例3]  $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ を1100ppm添加した $\text{Ga}(\text{NH}_2)_3$ を1.65g、 $\text{LiNH}_2$ を23.92g、および液体アンモニア23.82gを内容積283mlの压力容器にとり、密閉した。400℃で24時間保持した結果、圧力は17.3MPaまで上昇した。

【0032】室温まで冷却後、内容物を塩酸で処理し、不溶物を濾過し、水洗して灰白色粉末0.98g(収率85%)を得た。得られた粉末のX線回折を図4に示す。

【0033】[実施例4] 内容積283mlの压力容器の底から20mmの位置に2.5×1.5×0.2mmのGaN種結晶をワイヤーで固定した。容器に $\text{Ga}(\text{NH}_2)_3$ を0.83g、 $\text{LiNH}_2$ を72.62g、および液体アンモニアを16.34gとり、密閉した。400℃で24時間保持した結果、圧力は9.8MPaまで上昇した。

【0034】室温まで冷却後、種結晶を取り出し、水で洗浄した。種結晶の表面には六角形の結晶が島状に成長していた。成長した結晶の光学顕微鏡像を図5に示す。

【0035】[実施例5]  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ を1400ppm添加した $\text{Ga}(\text{NH}_2)_3$ を1.67g、 $\text{LiNH}_2$ を24.11g、および液体アンモニアを23.93gとり、内容積283mlの压力容器にとり、密閉し、400℃で24時間保持する。

【0036】室温まで冷却後、内容物を塩酸で処理し、さらに不溶物を濾過し、水洗するとMgが添加されたGaN結晶を得ることが出来る。

【0037】[実施例6] 内容積283mlの压力容器に $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ 粉末を1.05g、 $\text{LiNH}_2$ 粉末を24.11g、および液体アンモニアを23.93gとり、容器を密閉し、400℃で32時間保持する。

【0038】容器を室温まで冷却後、内容物を塩酸で処理し、さらに不溶物を濾過し、水洗するとAlN結晶を得ることが出来る。

【0039】

【発明の効果】本発明の13族窒化物結晶の製造方法によれば、危険度の少ない圧力条件で溶液からの窒化物結晶の製造が可能となる。そのため、結晶性の良い13族窒化物結晶を安全かつ安価に製造することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における13族窒化物結晶の製造装置の断面模式図である。

【図2】実施例1で得たGaN結晶の粉末X線回折図である。

【図3】実施例2で得たGa<sub>2</sub>N結晶の粉末X線回折図である。

【図4】実施例3で得たGa<sub>2</sub>N結晶の粉末X線回折図である。

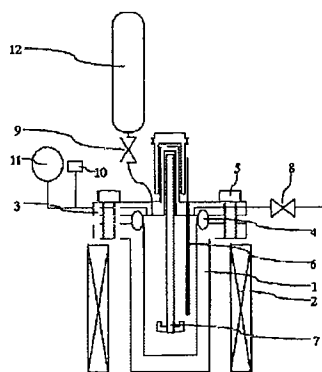
【図5】実施例4で種結晶上に成長したGa<sub>2</sub>N結晶の光学顕微鏡像である。

【符号の説明】

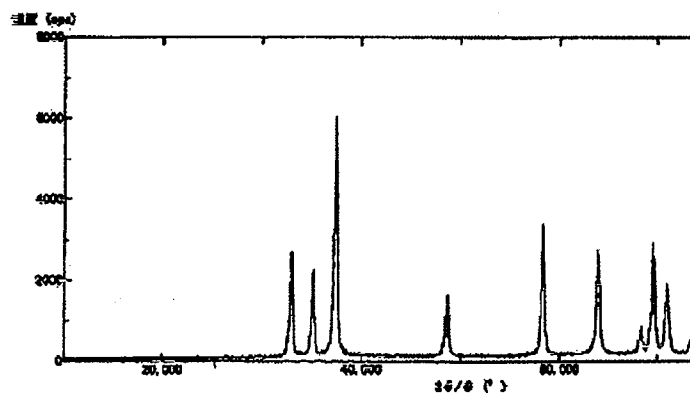
- 1・・・ハステロイ製圧力容器
- 2・・・加熱ヒータ
- 3・・・蓋

- 4・・・パッキン
- 5・・・締付ボトル
- 6・・・熱電対
- 7・・・攪拌機
- 8・・・バルブ
- 9・・・バルブ
- 10・・・安全弁
- 11・・・圧力計
- 12・・・ガラス製圧力容器

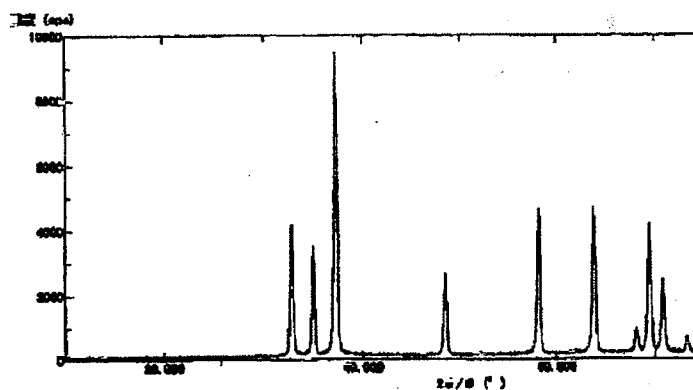
【図1】



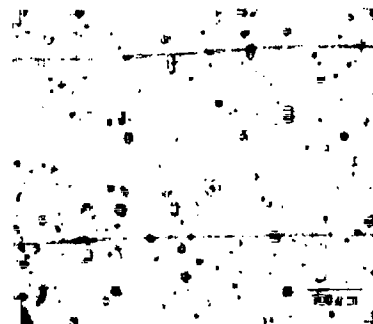
【図2】



【図3】

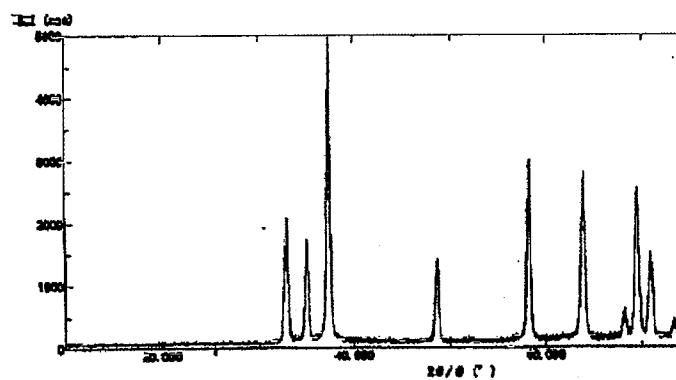


【図5】



(6) 002-241112 (P2002-241112A)

【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G077 AA02 AA03 BE11 BE13 BE15  
CD05 EA03 MB12 MB35 QA04  
QA12 QA34